

Process for the preparation of methyl lactate

Publication number: DE3222837

Publication date: 1983-12-22

Inventor: JUNGHANNS ERNST DR (DE); HOCHSTADT
GUENTER DR (DE); BODENBENNER KURT DR (DE);
HERMANN KURT (DE)

Applicant: HOECHST AG (DE)

Classification:

- international: **C07C51/48; C07C51/42;** (IPC1-7): C07C69/68;
C12P7/56

- European: C07C51/48

Application number: DE19823222837 19820618

Priority number(s): DE19823222837 19820618

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3222837

Methyl lactate is prepared by the process according to the invention from a lactic acid which has been produced by fermentation with the aid of bacteria. The process includes the following steps: a) neutralisation of the fermentation solution using CaCO_3 ; b) acidification of the neutralised solution using H_2SO_4 and removal of the CaSO_4 obtained in the process together with the bacterial biomass; c) treating the remaining lactic acid solution with such an amount of an optionally water-containing organic solvent that most of the remaining CaSO_4 in the solution is precipitated in such a way that it is no longer troublesome in the extraction in step c); d) removal of the precipitated CaSO_4 from the lactic acid solution; e) extraction of the lactic acid from the solution after an addition of a further quantity of the organic solvent used in step c); f) concentration of the lactic acid extract by at least partial removal of the solvent and coextracted water by evaporation; and g) esterification of the lactic acid with methanol in the presence of an acidic catalyst at 30-300 DEG C and 0.01 to 30 bar.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

21) Aktenzeichen: P 32 22 837.6
22) Anmeldetag: 18. 6. 82
23) Offenlegungstag: 22. 12. 83

DE 3222837 A1

71) Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

72) Erfinder:
Junghanns, Ernst, Dr.; Hochstadt, Günter, Dr., 6230
Frankfurt, DE; Bodenbenner, Kurt, Dr., 6200
Wiesbaden, DE; Hermann, Kurt, 6270 Idstein, DE

56) **Verfahren zur Herstellung von Milchsäuremethylester**

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Milchsäuremethylester aus einer mit Hilfe von Bakterien fermentativ erzeugten Milchsäure hergestellt. Dabei werden folgende Schritte durchlaufen:

- a) Neutralisation der Fermentationslösung mit CaCO_3 ;
- b) Ansäuerung der neutralisierten Lösung mit H_2SO_4 und Abtrennung des dabei anfallenden CaSO_4 zusammen mit der Bakterienmasse;
- c) Versetzen der verbleibenden Milchsäure-Lösung mit einer derartigen Menge eines ggf. wasserhaltigen organischen Lösungsmittels, daß das in der Lösung enthaltene restliche CaSO_4 derart weitgehend ausgefällt wird, daß es bei der Extraktion in Schritt e) keine Störungen mehr hervorruft;
- d) Abtrennung des ausgefällten CaSO_4 von der Milchsäure-Lösung;
- e) Extraktion der Milchsäure aus der Lösung nach Zusatz einer weiteren Menge des in Schritt c) verwendeten organischen Lösungsmittels;
- f) Konzentrierung des Milchsäure-Extraktes durch zumindest teilweises Abdampfen des Lösungsmittels und des mitextrahierten Wassers;
- g) Veresterung der Milchsäure mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators bei 30–300° C und 0.01 bis 30 bar.

(32 22 837)

DE 3222837 A1

PATENTANSPRÜCHE

HOE 82/F 130

1. Verfahren zur Herstellung von Milchsäuremethylester aus einer mit Hilfe von Bakterien fermentativ erzeugten Milchsäure, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- a) Neutralisation der Fermentationslösung mit CaCO_3
 - b) Ansäuerung der neutralisierten Lösung mit H_2SO_4 und Abtrennung des dabei ausfallenden CaSO_4 zusammen mit der Bakterienmasse
 - c) Versetzen der verbleibenden Milchsäure-Lösung mit einer derartigen Menge eines gegebenenfalls wasserhaltigen organischen Lösungsmittels, daß das in der Lösung enthaltene restliche CaSO_4 derart weitgehend ausgefällt wird, daß es bei der Extraktion in Schritt e keine Störungen mehr hervorruft
 - d) Abtrennung des ausgefällten CaSO_4 von der Milchsäure-Lösung
 - e) Extraktion der Milchsäure aus der Lösung nach Zusatz einer weiteren Menge des in Schritt c verwendeten organischen Lösungsmittels
 - f) Konzentrierung des Milchsäure-Extraktes durch zumindest teilweises Abdampfen des Lösungsmittels und des mitextrahierten Wassers
 - g) Veresterung der Milchsäure mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators bei 30-300°C und 0.01 bis 30 bar.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel in Schritt c und e 2-Butanon oder ein Gemisch aus 2-Butanon und Wasser

verwendet wird.

HOE 82/F 130

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung in Schritt g in dauernder oder zeitweiser Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittel durchgeführt und mit diesem die in der Milchsäure enthaltenen Verunreinigungen kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgetragen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als hochsiedendes Lösungsmittel ein polymerer Ether aus Ethylenglykol und Propylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 2000 g/mol verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als hochsiedendes Lösungsmittel ein polymerer Ether aus Propandiol und Ethylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 2000 g/mol verwendet wird.

Verfahren zur Herstellung von Milchsäuremethylester

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Milchsäuremethylester aus einer mit Hilfe von Bakterien fermentativ erzeugten Milchsäure.

5 Bei der fermentativen Herstellung von Milchsäure gemäß GB-PS 907 321 wird zunächst eine Fermentationslösung erhalten, die neben rund 9 % Calciumlactat die Bakterienmasse und verschiedene Verunreinigungen enthält, die beim fermentativen Abbau des Ausgangsmaterials als Neben-

10 produkte entstehen.

- Diese Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, wobei CaSO_4 ausfällt, welches zusammen mit der Bakterienmasse abfiltriert wird.

15 Das Filtrat ist eine verdünnte Milchsäurelösung, die noch den löslichen Teil der oben erwähnten Verunreinigungen und restliches Calciumsulfat enthält. Bei der Konzentrierung dieser Lösung fällt das Calciumsulfat in

20 störender Weise aus, wenn nicht bestimmte Gegenmaßnahmen getroffen werden, wie Zusatz von BaCl_2 mit anschließender Abtrennung des ausfallenden BaSO_4 vor der Konzentrierung. Eine andere Möglichkeit ist die Entfernung von Ca durch Ionenaustausch.

25 Anschließend wird die praktisch von CaSO_4 freie Milchsäurelösung konzentriert, z.B. durch Eindampfen. Die konzentrierte Lösung enthält jedoch immer noch die erwähnten löslichen Verunreinigungen. Die Milchsäure wird

30 nunmehr durch Extraktion mit einem aliphatischen Ether, wie Isopropylether, isoliert und durch Abdampfen des Ethers in konzentrierter Form erhalten.

Eine Methode zur Veresterung dieser Milchsäure mit

35 Ethanol ist in der britischen Patentschrift 907 322

- bereits beschrieben. Die Milchsäure wird heiß in eine Veresterungskolonne oben eingespeist. Am unteren Ende der Kolonne, wo Ethanol dampf zugegeben wird, zieht man unumgesetzte Milchsäure ab. Eine quantitative Um-
- 5 setzung der Milchsäure in einem Durchgang durch die Veresterungskolonne ist praktisch unmöglich. Die in der Milchsäure immer noch enthaltenen restlichen Verunreinigungen würden, nachdem die Milchsäure abreagiert hat, als feste, die Kolonne verkrustende Substanz zurück-
- 10 bleiben. Ein Teil der unten abgezogenen Milchsäure wird wieder am Kolonnenkopf eingespeist, der andere Teil wird in die noch nicht durch Extraktion gereinigte, verdünnte Milchsäurelösung zurückgeführt. Am Kopf der Veresterungskolonne destilliert ein Gemisch aus
- 15 Milchsäureethylester, Ethanol und Wasser, sowie wenig unumgesetzter Milchsäure über.

- In einer ersten Destillationsstufe werden dann aus dem Destillat Ethanol und Wasser abgetrennt. In einer zweiten
- 20 Destillation wird die nicht umgesetzte Milchsäure vom Milchsäureethylester abgetrennt.

- Die in GB-PS 907 321 beschriebene, der Veresterung vorausgehende Abtrennung von Calcium über einen Ionenaustauscher ist jedoch problematisch, da der Ionenaustauscher gegen die oben erwähnten Verunreinigungen anfällig ist. Der Zusatz von BaCl_2 zur Ausfällung der Sulfationen ist dagegen kostspielig. Außerdem ist, wie gesagt, eine quantitative Veresterung der Milchsäure
- 30 gemäß GB-PS 907 322 nicht möglich.

Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe, eine fermentativ erzeugte Milchsäure ohne verfahrenstechnische Probleme quantitativ zum Milchsäuremethylester umzusetzen.

-3-
5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Milchsäuremethylester aus einer mit Hilfe von Bakterien fermentativ erzeugten Milchsäure, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

5

a) Neutralisation der Fermentationslösung mit CaCO_3

10

b) Ansäuerung der neutralisierten Lösung mit H_2SO_4 und Abtrennung des dabei ausfallenden CaSO_4 zusammen mit der Bakterienmasse

15

c) Versetzen der verbleibenden Milchsäure-Lösung mit einer derartigen Menge eines gegebenenfalls wasserhaltigen organischen Lösungsmittels, daß das in der Lösung enthaltene restliche CaSO_4 derart weitgehend ausgefällt wird, daß es bei der Extraktion in Schritt e keine Störungen mehr hervorruft

20

d) Abtrennung des ausgefällten CaSO_4 von der Milchsäure-Lösung

e) Extraktion der Milchsäure aus der Lösung nach Zusatz einer weiteren Menge des in Schritt c verwendeten organischen Lösungsmittels

25

f) Konzentrierung des Milchsäure-Extraktes durch zumindest teilweises Abdampfen des Lösungsmittels und des mit-extrahierten Wassers

30

g) Veresterung der Milchsäure mit Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators bei 30-300°C und 0.01 bis 30 bar.

35

In Schritt a verwendet man vorzugsweise festes CaCO_3 , und zwar soviel, daß sich ein Bodensatz bildet.

Geeignete Lösungsmittel für Schritt c sind polare organische Verbindungen, die nicht in jedem Verhältnis

mit Wasser mischbar sind. Bevorzugt sind Alkohole, Ketone und Mischungen eines Alkohols mit Wasser bzw. eines Ketons mit Wasser. Als Alkohole sind dabei besonders die aus der Reihe Butanol bis Oktanol geeignet, und als Ketone die mit insgesamt 4 bis 8 C-Atomen. Vor allem ist als Lösungsmittel geeignet 2-Butanon und dessen Gemische mit Wasser, und hier speziell das 2-Butanon/Wasser Gemisch, das unter dem in Schritt f gewählten Druck azeotrop siedet.

10

Die geeignete Menge an Lösungsmittel für Schritt c ermittelt man am besten in einem Vorversuch.

Als saure Katalysatoren für Schritt g sind Schwefelsäure, Phosphorsäuren, saure Ionenaustauscher und p-toluolsulfonsäure geeignet. Vorzugsweise verwendet man Schwefelsäure, und zwar in einer Konzentration von 0.1-20 Gew.-%, bezogen auf die Milchsäuremenge.

Die Veresterung wird vorzugsweise in dauernder oder zeitweiser Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels durchgeführt, das mit allen Bestandteilen der eingespeisten Milchsäurelösung, inklusive den Verunreinigungen, mischbar ist. Dabei bedeutet "dauernde oder zeitweise" Gegenwart dieses Lösungsmittels: es ist so oft einzuspeisen und auszuschleusen, daß die in der rohen Milchsäurelösung enthaltenen Verunreinigungen sich nicht in fester Form im Veresterungsreaktor niederschlagen. Stattdessen werden sie durch dauernde oder in geeigneten Zeitabständen wiederholte Zugabe des Lösungsmittels in Lösung gehalten und als solche aus dem Reaktor abgezogen.

Als Lösungsmittel sind hierfür geeignet die Polyether, so wie die ihnen entsprechenden Verbindungen, bei denen eine oder beide endständigen Alkoholgruppen unverethert sind. Diese drei Verbindungstypen (1. zwei veretherte

- Alkoholgruppen = Polyether, 2. eine veretherte und eine unveretherte Alkoholgruppe, 3. zwei unveretherte Alkoholgruppen) entstehen z.B. durch Umsetzung von Epoxiden mit Diolen bzw. von Epoxiden mit Diolen und Monoalkoholen.
- 5 Bevorzugt sind die aus Ethylenglykol und Propylenoxid, bzw. aus Propandiol und Ethylenoxid, ggf. unter Zusatz von Monoalkoholen, entstehenden Verbindungen, insbesondere diejenigen mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 2000.
- 10 Die Menge an Lösungsmittel beträgt im allgemeinen 0,05 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-%, bezogen auf die Milchsäuremenge.
- 15 Die Veresterungsreaktion in Schritt g wird vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1 bar bei Temperaturen von 100°C bis 140°C durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt einen erheblichen verfahrenstechnischen Fortschritt dar, weil die eingesetzte Milchsäure nahezu
- 20 verlustfrei in Milchsäuremethylester umgesetzt werden kann, ohne daß Probleme durch Verstopfungen oder Verkrustungen im Reaktor durch ausfallende Verunreinigungen zu befürchten sind.
- 25 Das Verfahren eignet sich auch zur Produktion von Milchsäureestern mit Ethanol, Propanol, Butanol und anderen Alkoholen. Das folgende Beispiel soll diejenige Verfahrensvariante erläutern, bei der die in der Milchsäure enthaltenen Verunreinigungen kontinuierlich aus dem
- 30 Veresterungsreaktor ausgetragen werden.

Beispiel

Eine durch Fermentation und anschließende Neutralisation mit CaCO_3 hergestellte, rund 9 %ige Calciumlactatlösung wurde mit Schwefelsäure bis auf $\text{pH} = 1,9$ angesäuert, wobei CaSO_4 ausfiel, das zusammen mit der Bakterienmasse abfiltriert wurde. Das Filtrat, eine verdünnte wässrige Milchsäurelösung, wurde mit der in einem Vorversuch ermittelten Menge an 2-Butanon versetzt, worauf noch weiteres CaSO_4 ausfiel, das ebenfalls abfiltriert wurde. Die wässrige Milchsäurelösung wurde dann in einer Extraktionskolonne im Gegenstrom mit dem azeotropen Gemisch 2-Butanon/Wasser extrahiert, wobei rund 98 % der Milchsäure in das Extraktionsmittel übergingen. Aus dem Extrakt wurde durch Abdestillieren des 2-Butanons und des Wassers eine rund 96 %ige Milchsäure erhalten, die anschließend mit Methanol verestert wurde.

Die Veresterungsreaktion wurde in einer Glockenbodenkolonne mit 5 praktischen Böden im Verstärkungsteil und 10 praktischen Böden im Abtriebsteil durchgeführt. Die Innenweite der Kolonne war 50 mm, das mit Flüssigkeit gefüllte Volumen im Abtriebsteil war 150 cm^3 . Der Druck betrug 0,4 bar, die Reaktionstemperatur 100°C . Als Zulauf zwischen Verstärker- und Abtriebsteil wurde ein Strom von 710 g/h mit einer Zusammensetzung von 88 % Milchsäure, 5 % Schwefelsäure und 4 % Polyether (hergestellt aus Ethylenglykol und Propylenoxid, mittleres Molekulargewicht 400 - 2000) eingestellt. Im Sumpf der Kolonne wurde ein Methanoldampfstrom von 1200 g/h zugegeben. Am Kopf der Kolonne wurde ein Strom von 1800 g/h, bestehend aus 39 % Milchsäuremethylester, 53 % Methanol, 7 % Wasser und 1 % Milchsäure, abgezogen.

Als Sumpfprodukt wurden kontinuierlich 90 g/h einer viskosen, braunschwarzen Flüssigkeit abgezogen. Diese Flüssigkeit bestand aus Schwefelsäure, den in der Milchsäure enthaltenen Verunreinigungen und dem Polyether, enthielt aber keine Milchsäure mehr. Die fermentativ hergestellte Milchsäure wurde also ohne verfahrenstechnische Probleme durch Verkrustungen im Reaktor so gut wie vollständig umgesetzt.

18.06.82

3222837

g.

Aus dem Reaktionsdestillat wurde Methanol quantitativ
abdestilliert. Die Entwässerung des Milchsäuremethylesters
erfolgte nach der in der deutschen Patentanmeldung
P 32 07 151.5 beschriebenen Methode.